ÜBER DIE

SULFONSÄUREN DES METAKRESOL

UND

EINIGE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRI

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

JACOB KRAUSS

AUS GRÜNSTADT (RHEINPFALZ).

ACAD.
BIBL.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTSBUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1887.

ACAD.
MED. BAV.
BIBL.

Seiner lieben, guten Mutter

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550826_0071

Bis jetzt ist unsere Kenntniss besonders der höheren Sulfonsäuren der 3 isomeren Kresole eine sehr geringe.

Vom **Orthokresol** kennt man die Orthokresol-m-Sulfonsäure $CH_3 : OH : SO_3H$ 1 : 2 : 5, welche aus Orthotoluidin-m-Sulfonsäure vermittelst salpetriger Säure dargestellt wurde (Neville, Winther B. B. 13. 1446) ferner die Orthokresol-p-Sulfonsäure $CH_3 : OH : SO_3H$ 1 : 2 : 4, aus Orthotoluidin-p-Sulfonsäure durch salpetrige Säure (Hayduck Ann. 174. 345). Dann kennt man eine Orthokresolsulfonsäure von unbekannter Konstitution, welche von Latschinoff und Engelhardt direkt durch Sulfonieren von Orthokresol mit conc. Schwefelsäure erhalten wurde.

Eine Bi- oder Trisulfonsäure des Orthokresols ist nicht bekannt.

Vom **Parakresol** liegt vor die Parakresol-ortho-Sulfonsäure $CH_3 : SO_3H : OH$ 1 : 2 : 4, erhalten aus Para-Diazotoluol-o-Sulfonsäure durch Zersetzen mit Wasser (Jenssen A. 172. 237); ferner die Parakresol-m-Sulfonsäure, welche gewonnen wurde aus Parakresol und rauchender Schwefelsäure von Latschinoff und Engelhardt (Z. 1869. 619) und welche identisch ist

mit der von Pechmann aus Paratoluidin-m-Sulfonsäure vermittelst salpetriger Säure dargestellten Parakresol-m-Sulfonsäure $CH_3 : OH : SO_3H$ (1 : 4 : 3) (Ann. 173. 203).

Eine Bisulfonsäure kennt man allein vom Parakresol, welche von Latschinoff und Engelhardt (Z. 1869. 622) beschrieben wird und wahrscheinlich die Konstitution $CH_3 : SO_3H : OH : SO_3H$ 1 : 2 : 3 : 4 hat; dieselbe wurde erhalten durch Erhitzen von parakresolsulfonsaurem Kali mit rauchender Schwefelsäure.

Eine Trisulfonsäure ist hier nicht bekannt.

Vom Metakresol kannte man bisher nur ein metakresol-mono-sulfonsaures Kalium, nach den Angaben von Latschinoff und Engelhardt (Z. 1869. 622) erhalten durch Sulfonieren von Metakresol mit conc. Schwefelsäure beim Erwärmen. Die freie Sulfonsäure ist nicht erwähnt, was wohl damit zusammenhängen mag, dass die Darstellung derselben mit einiger Schwierigkeit verknüpft ist. Ebenso wenig kannte man eine Bi- oder Trisulfonsäure des Metakresols.

Aus dem eben Angeführten geht hervor, dass die isomeren Kresole in ihren Sulfonsäuren nur dürftig bekannt sind und dass die wenigen hier aufgeführten Sulfonsäuren meistens indirekt, d. h. aus den entsprechenden Amido- resp. Diazotoluol-sulfonsäuren dargestellt wurden.

Ich unternahm deshalb auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus die Sulfonierung des Metakresols mit Schwefelsäure aller nur bekannten Modifikationen, bei verschiedener Temperatur und unter Anwendung der verschiedensten Mengenverhältnisse der Schwefelsäure. Während dies also der eine Teil meiner Aufgabe sein sollte, war im anderen Teile der Arbeit mein Bestreben darauf gerichtet, zu zeigen, dass bei Eintritt einer Sulfongruppe in das Metakresol der orientierende Einfluss der Hydroxylgruppe über denjenigen der Methylgruppe

überwiegen wird, wie dies aus vielen Erfahrungen schon zur Genüge hervorgegangen. Um dieses Gesetz auch hier nachweisen zu können, ist es vor allem nötig, die Stellung für die eintretende Sulfongruppe zu bestimmen.

Wie ich mich dieser Aufgaben entledigte und welche Wege ich dazu einschlug, soll in Folgendem niedergelegt werden.

A. Verbesserte Darstellungsweise
des
Metakresols.

Um mir das nötige Ausgangsmaterial, das Metakresol, darzustellen, verfuhr ich anfangs nach den Angaben von Orth (Diss. Freib. 1883 Nr. 16), welcher auf 200 gr. Thymol 80 gr. Phosphorsäureanhydrid einwirken liess und den entstandenen Phosphorsäurekresylester mit 120 gr. Kalihydrat verseifte, sodann durch Salzsäure das Metakresol als braunes Öl abschied. Nach Reinigung desselben bekam er bei Anwendung von 1 kgr. Thymol durchschnittlich 200 gr. wasserhelles Metakresol. Da ich gleich bei meinem ersten Versuche eine bessere Ausbeute erhielt, so stellte ich hinsichtlich der angewandten Mengenverhältnisse, der Dauer der Reaktion und der Temperatur, von welcher Orth nichts erwähnt und welche doch wesentlich von Belang ist, verschiedene Versuche an und kam zu einer Darstellungsweise, welche mir aus 200 gr. Thymol je 98 gr. und aus 300 gr. Thymol je 145 gr. wasserhelles Metakresol geliefert hat: also eine bedeutend bessere Ausbeute, als wie sie bisher bekannt gewesen ist.

Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermassen: Ich zerrieb 300 gr. Thymol in der Reibschale zu Pulver, füllte es in einen mässig grossen Schnürkolben, der absolut trocken sein muss. Dann gab ich 150 gr. Phosphorsäureanhydrid in den Kolben, also einen noch grösseren Überschuss als Orth genommen hat, schüttelte die Massen durcheinander und erhitzte auf dem Luftbade. In die Reaktionsmasse wurde durch den Pfropfen ein Thermometer eingelassen, um die Temperatur immer messen zu können, welche 180° C. nicht überschreiten darf. Aus dem Kolben führt ein Gasleitungsrohr in eine vorgelegte Flasche mit Brom, um das bei der Reaktion entstehende Propylen sofort als Propylenbromid zu binden. Nachdem man nun während 4—5 Stunden mit der Temperatur auf 180°—185° stehen geblieben war, unterbricht man die Reaktion und es befindet sich im Kolben eine braungelbe Masse, der Phosphorsäurekresylester, welcher mit Kalihydrat verseift wird.

Ich nahm den obigen Mengen entsprechend ungefähr 200—220 gr. Kalihydrat, da ein Überschuss nichts schaden kann, und löste in wenig Wasser vielleicht 100 ccm. Nun wird die Kalischmelze so hoch erhitzt, bis ein Tropfen des flüssig gemachten Phosphorsäureesters Aufbrausen und Aufschäumen verursacht. In diese Schmelze lässt man unter Umrühren und in dünnem Strahl den Phosphorsäureäther einfliessen, wobei fast vollständige Verseifung eintritt. Das entstandene Produkt, ein homogen dicker brauner Brei, löst sich leicht in Wasser. Um etwa nicht verseiften Phosphorsäurekresylester zu entfernen, schüttelt man die wässerige Lösung mit Äther aus und versetzt nun diese mittels Scheidetrichter getrennte wässrige Lösung mit überschüssiger Salzsäure, wodurch das Metakresol frei gemacht wird und sich auf der Oberfläche als dickes, braunes Öl

abscheidet. Dieses wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Metakresol zeigt schon nach 2maligem Fractionieren den richtigen Siedepunkt von 201° C. Es ist ein wasserhelles dickes Öl, riecht phenolartig und dunkelt etwas nach, wenn man es längere Zeit dem Lichte aussetzt.

Da ich für meine Untersuchungen grössere Mengen von Metakresol nötig hatte, bezog ich später dasselbe von Kahlbaum Berlin in vorzüglicher Qualität und vom Siedepunkt 201° C.

B. Sulfonierung
des
Metakresols.

I. Metakresolmonosulfonsäure.

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{O}H : \overset{6}{S}O_3H.$$

I. 1 Mol. Metakresol
1 Mol. Schwefelsäure conc. 1,84 sp. G. | ***Gekühlt oder bei gewöhnl. Temp.***

Man nimmt 15 gr. Metakresol und 15 gr. Schwefelsäure conc. 1,84 sp. Gew., welches Verhältniss ungefähr gleichen Molekülen entspricht, und lässt zur Schwefelsäure in einem Kölbchen das Metakresol zuträufeln. Man verschliesst mit Kork luftdicht und schüttelt das Reaktionsgemisch öfters durcheinander. Nach 3—4tägigem Stehen giesst man unter beständigem Umrühren den Kolbeninhalt in kaltes Wasser, wobei sich ungefähr $^5/_6$ des angewandten Metakresols mit Schwefelsäure zu Metakresolsulfonsäure umgesetzt hat, während $^1/_6$ nicht in Reaktion getretenes Metakresol sich als Öl abscheidet. Entweder behandelt man die wässrige Lösung mit Chloroform, so dass sich das unangegriffene Metakresol darin auflöst, oder aber man filtriert durch ein nasses Filter, auf dem das Metakresol zurückbleibt. Letztere Methode ist billiger und viel bequemer: Das auf diese Weise zurück-

gewonnene Metakresol wird aufbewahrt und zu neuen Versuchen verwendet.

In der wässrigen Lösung befindet sich nun neben freier Schwefelsäure die Sulfonsäure und man hat 3 Wege, um diese in festem Zustande zu bekommen.

Erstens kann man über das Barytsalz zur freien Sulfonsäure gelangen, indem man obige wässrige Lösung in der Hitze mit kohlensaurem Baryt sättigt, oder aber, was billiger ist, mit Aetzbaryt kocht und dann Kohlensäure einleitet, wobei man in beiden Fällen das Barytsalz der Sulfonsäure und die freie Schwefelsäure an das Baryum gebunden als schwefelsauren Baryt erhält: Man filtriert diesen ab und die wässrige Lösung des sulfonsauren Baryums wird solange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt oder eine Trübung entsteht. Bei einiger Vorsicht kann man sehr leicht erreichen, dass kein Tropfen freier Schwefelsäure mehr gebraucht wird als nötig ist. Nach der Trennung vom schwefelsauren Baryt engt man die Lösung, welche nun die freie Sulfonsäure enthält, genügend ein, bis sich Neigung zum Krystallisieren zeigt und behandelt dann weiter unter dem Exsiccator und über Schwefelsäure conc.

Zweitens kann man in der Weise verfahren, dass man statt Baryumcarbonat Bleicarbonat anwendet und auf ganz analoge Weise das in Wasser ebenfalls leicht lösliche Bleisalz der Sulfonsäure darstellt, in welches man solange Schwefelwasserstoff einleitet, bis alles Blei als Schwefelblei gefällt ist, während die freie Sulfonsäure in Lösung bleibt. Diese wird nach Entfernung des Schwefelbleis auf dem Wasserbade eingeengt und ebenfalls unter dem Exsiccator weiter behandelt.

Die zweite Methode ist der ersteren wohl vorzuziehen, aber beide haben den gemeinsamen Übelstand, dass sowohl Baryum- als auch Bleicarbonat die kohlen

sauren Alkalien als Verunreinigung enthalten. Vermöge der Löslichkeit der letzteren in Wasser ist eine derartig dargestellte Sulfonsäure selten ganz aschenfrei.

Eine dritte Art, die freie Sulfonsäure zu bekommen, ist die, dass man die ursprüngliche Lösung, welche man durchs nasse Filter von dem unangegriffenen Metakresol getrennt hat, einfach bis zu einer gewissen Concentration einengt und sodann unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen lässt, wobei der Apparat einer Kälte von 0^0—(—4^0) ausgesetzt sein muss. Nach öfteren Evacuieren kann man bald bemerken, dass sich einzelne Kryställchen von Nadel- oder Blättchenform gebildet haben. Allmählich wird die ganze Masse fest, indem sich immer neue Krystalle bilden.

Die auf diese Weise erhaltene Sulfonsäure hat den Vorteil, dass sie absolut aschenfrei ist und dass sie aus schwefelsaurer Lösung schön auskrystallisiert, während die Sulfonsäure, welche man auf die beiden ersten Arten übers Baryt- oder Bleisalz erhielt, unter dem Exsiccator kleine, nicht schön ausgebildete Kryställchen giebt, welche zu einer verhältnissmässig festen Masse zusammenschiessen.

Nachteilig ist ja allerdings bei der direkten Gewinnung der Sulfonsäure, dass die Gegenwart von freier Schwefelsäure das Festwerden erschwert und verlangsamt und dass man abgesehen von der nötigen Winter- oder Eisschranktemperatur viel und oft mit dem Exsiccator hantieren muss: dafür hat man aber die angeführten Vorteile einer schönen Krystallisation und gänzlichen Aschenlosigkeit. Als vorzügliches Mittel die Sulfonsäure trocken und in schönem, unversehrtem Zustande zu erhalten, empfiehlt sich der Thonteller, auf welchen die selbst unter dem Exsiccator nicht ganz trocken zu erhaltende Sulfonsäure aufgetragen wird, so dass die Lauge und besonders die freie Schwefelsäure

von dem Thon aufgesogen wird, während die Sulfonsäure in schönen, weissen Blättchen zurückbleibt.

Für die Folge habe ich diese letztere Methode immer angewandt, besonders auch weil ich diesen Teil meiner Arbeit im Winter ausführte.

Ich will hier nur soviel bemerken, dass die auf eine dieser Arten erhaltene Säure den Schmelzpunkt 75° C. uncorr. besitzt und ebenso wie die folgenden, die aus gleichen Molekülen Metakresol und Schwefelsäure entstanden sind, die **Monosulfonsäure** repräsentieren.

2. 1 Mol. Metakresol
1 Mol. Schwefelsäure con. 1,84 } *3—4 Tage lang auf dem Wasserbad.*

Man nimmt 15 gr. Metakresol und 15 gr. Schwefelsäure conc. 1,84 sp. G. in ein Kölbchen und erwärmt 3—4 Tage lang auf dem Wasserbade. Das Kölbchen trägt eine aufgesetzte Glasröhre, damit die Reaktionsmasse kein Wasser anziehen kann. Nach der angegebenen Zeit behandelt man den Kolbeninhalt wie bei 1) nach letzter Methode und gelangt dann zu der Sulfonsäure vom Schmelzpunkt 75° C. (uncorr.).

3. 1 Mol. Metakresol
1 Mol. Schwefelsäure con. 1,84 } *6—7 Stunden erhitzt auf 120°—130° C.*

Das Gemisch von 15 gr. Metakresol und 15 gr. Schwefelsäure conc. wird im Kölbchen mit aufgesetzter Glasröhre 6—7 Stunden erhitzt: Dann lässt man erkalten, wobei es vorkommt, dass nach einigen Tagen einzelne Krystalle sich zeigen, die bald durch die ganze Masse hindurch wahrnehmbar sind. Im übrigen behandelt man die Reaktionsmasse, wie vorhergehend beschrieben und gelangt zur Sulfonsäure von Schmpt. 95°—96° C. (uncorr.).

4. 1 Mol. Metakresol | *Bei gewöhnl.*
1 Mol. Schwefelsäure rauch. 50% Anh. | *Temp.*

Man nimmt je 15 gr. Metakresol und rauchende Schwefelsäure von 50% Anhydrid und kühlt das Kölbchen, das sich beim Mischen der Massen erwärmt hat. Man lässt 3—4 Tage stehen und behandelt die zähflüssig gewordene Reaktionsmasse ebenso, wie vorhergehend, und gelangt zur Sulfonsäure von 95°—96° C. Schmpt. (uncorr.).

5. 1 Mol. Metakresol | *Bei Wasser-*
1 Mol. Schwefelsäure rauch. 50% Anh. | *bad-Temp.*

Man erwärmt das Gemisch von 15 gr. Metakresol und 15 gr. rauchende Schwefelsäure (50% Anhydrid) 3—4 Tage lang auf dem Wasserbade, nachdem man das Kölbchen mit einer Glasröhre versehen hat, die hier noch einen andern Zweck hat, nämlich dass kein SO_3 entweichen kann. Beim Erkalten setzen sich einzelne Kryställchen ab, die nach einigen Tagen die ganze Masse durchziehen. Wenn man nun behandelt, wie vorhergehend, so bekommt man die Sulfonsäure vom Schmelzpt. 95°—96° C. (uncorr.).

6. 1 Mol. Metakresol
1 Mol. Schwefelsäure rauch. kryst. | *Gekühlt.*

Das 15 gr. Metakresol und 15 gr. rauchende krystallisierte Schwefelsäure, sog. Vitriolöl enthaltende Kölbchen wird tüchtig gekühlt, weil bedeutende Wärme beim Mischen auftritt. Nach 3—4tägigem Stehen bei

gewöhnlicher Temperatur und nach dem Behandeln, wie vorhergehend, resultiert die Sulfonsäure von 95°—96° Schmelzpunkt (uncorr.).

7. 1 Mol. Metakresol
1 Mol. Schwefelsäure rauch. kryst. | *Bei Wasserbad temp. oder auf 120°—130° C. erh.*

Man nimmt gleiche Menge von Metakresol und Vitriolöl und erwärmt nach aufgesetzter Glasröhre 3—4 Tage auf dem Wasserbade oder erhitzt auf dem Luftbade 4—5 Stunden lang auf 120°—130° C. Nach dem Erkalten in beiden Fällen setzen sich im Kölbchen Kryställchen an, die bald die ganze Reaktionsmasse durchziehen. Die Weiterbehandlung geschieht wie vorhergehend, wobei man zur Sulfonsäure mit Schmelzpunkt 95°—96° C. (uncorr.) gelangt.

Wie aus den 7 Fällen ersichtlich, bekam ich aus 1. und 2. die Sulfonsäure von Schmelzpt. 75° C. und aus 3., 4., 5., 6., 7. die Sulfonsäure von 95—96° C. (uncorr.).

Man konnte sich natürlich versucht fühlen, diese Säuren von verschiedenem Schmelzpunkt als Stellungsisomere zu betrachten um so mehr, da man ein solches Resultat a priori erwarten durfte und der ganze Plan der Sulfonierung eigentlich darnach angelegt war. Aber die bei häufiger Wiederholung der einzelnen Versuche auftretende interressante Erscheinung, dass in den einzelnen Fällen bei derselben Art der Sulfonierung einmal die Säure von 75°C. und das andre mal jene von 95—96° C. Schmelzpunkt auftrat, liess sich infolge der willkürlichen Bildung nur mit einer physikalischen Verschiedenheit der Säure erklären. Diese Ansicht wurde noch mehr bekräftigt dadurch, dass ich einmal sogar und zwar bei der Sulfonierungsart (4.) die Säure erhielt mit

Schmelzpunkt 118°—120° C., und die, weil sie denselben Schmelzpunkt, wie die entwässerte Säure zeigt, als wasserfreie Säure krystallisiert war.

Herr Prof. Claus legte mir zuerst die Auffassung nahe, dass hier ein und dieselbe Säure vorliege und ihre drei Modifikationen sich nur durch einen Gehalt von Krystallwasser unterscheiden. Diese Ansicht stellte sich auch als vollkommen gerechtfertigt heraus, indem man im Stande ist, die 3 Säuren in einander überzuführen.

Die Säure nämlich vom Schmelzpunkt 75° C. schmilzt bei dieser Temperatur in ihrem Krystallwasser und aus dieser Masse krystallisieren Blättchen, die man auf dem Thonteller trocknet und welche dann den Schmelzpunkt 95° C. zeigen. Diese Blättchen behandelt man nun unter dem Exsiccator und über Schwefelsäure conc. längere Zeit hindurch, so dass sie entwässert werden und dann bei 118° C. schmelzen.

Umgekehrt lässt sich jedesmal die Säure von höherem Schmelzpunkte in diejenige vom nächst niederen überführen durch Lösen derselben in Wasser und Auskrystallisierenlassen.

Die Identität lässt sich ebenso gut und schlagend daran erkennen, dass die Salze, mögen sie aus dieser oder jener Modifikation gebildet sein, dasselbe Löslichkeitsverhältniss besitzen, und wenn sie überhaupt krystallisieren, nicht etwa in verschiedenen Fraktionen, sondern einheitlich und in derselben Krystallform krystallisieren.

So stellte ich aus allen drei Modifikationen der Säure die gut krystallisierenden Ammonium und Kupfersalze dar, um zu beachten, ob nicht Verschiedenheiten oben erwähnter Art zu bemerken seien; aber keine dieser Verschiedenheiten trat auf und so ist denn im Verein mit den oben angeführten Thatsachen, die Identität eine unter allen Umständen erwiesene;

Die drei Modifikationen gehören also ein und derselben Metakresolmonosulfonsäure an und unterscheiden sich blos durch ihren Gehalt an Krystallwasser.

Wasserbestimmung:

1. 0,3810 gr. Säure von 75° C. Schmelzpt. verliert 0,0619 gr. Wasser, entsprechend also einem Wassergehalte von

Berechnet:	Gefunden:
16,0%	16,1%

$= 2H_2O$.

2. 0,3088 gr. Säure von 95 - 96° C. Schmelzpt. verlieren 0,0393 gr. Wasser, entsprechend also einem Wassergehalt von

Berechnet:	Gefunden:
12,5%	12,7%

$= 1\frac{1}{2}H_2O$.

3. Die dritte Modifikation der Säure vom Schmelzpunkt 118° C. ist wasserfrei und verkohlt, wenn man nur einige Temperaturgrade höher geht.

Schwefelbestimmung:

Eine Schwefelbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass entwässertes Baryumsalz der Metakresolmonosulfonsäure mit rauchender Salpetersäure im eingeschmolzenen Rohre längere Zeit einer Temperatur von 150°—170° C. ausgesetzt wurde, wobei die Sulfongruppe sich zu Schwefelsäure oxydiert und sich die Hälfte der Schwefelsäure an das vorhandene Baryum bindet als schwefelsauren Baryt, den man nach bekannter Weise bestimmt.

0,3215 gr. Salz gaben 0,1480 gr. $BaSO_4 = 0{,}0203$ gr. S; entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
6,26% S.	6,01% S.

Elementaranalyse.

Eine Elementaranalyse der entwässerten Säure, im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd, Bleichromat und vorgelegter Silberspirale ausgeführt, lieferte folgendes Resultat:

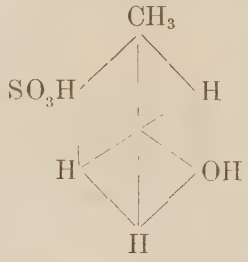
0,3426 gr. angewandte Substanz
0,5624 gr. CO_2 = 0,1534 gr. C = 44,8 %.
0,1305 gr. H_2O = 0,0145 gr. H = 4,15%.

Berechnet:	Gefunden:
C = 44,67%	C = 44,8 %
H = 4,25%	H = 4,15%.

Metakresol-Monosulfonsäure:

$$C_6H_3 . \overset{1.}{\underset{(3)}{CH_3}} . \overset{3.}{\underset{(1)}{OH}} . \overset{6.}{\underset{(4)}{SO_3H}}.$$

Die Metakresolmonosulfonsäure hat, wie aus der später beschriebenen Oxydation zu Toluchinon ersichtlich, die Sulfongruppe zur Hydroxylgruppe in der Parastellung und ihre Structur entspricht also dem Schema:



Die Säure liegt, wie schon erwähnt in 3 Modifikationen vor:

Mit **2 H_2O** krystallisiert sie in kleinen, mikroskopischen, weissen Blättchen oder Nädelchen und zeigt den Schmelzpunkt 75° C. (uncorr.)

Mit **$1^1/_2$ H_2O** krystallisiert sie in schönen, weissen, grossen Blättern, besonders gut und deutlich aus schwefelsaurer Lösung und zeigt den Schmelzpunkt 95—96° C. (uncorr.)

Wasserfrei ist sie ein krystallinisches, weiss gelbliches Pulver und schmilzt bei 118° C. (uncorr.)

In jeder Modifikation löst sich die Monosulfonsäure sehr leicht in Wasser, Alkohol, fast ebenso leicht in Äther und Benzol: längere Zeit an der Luft liegend, zieht sie wie alle Sulfonsäuren Wasser an, zerfliesst aber kaum, wenn man sie einmal gut getrocknet hatte. Ueber 118° C. erhitzt, zersetzt sie sich, indem Verkohlung und der Geruch nach Metakresol auftritt.

Ihre Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol oder Äther. Sie sind unbeständiger als die Salze der Bisulfonsäure. Mit Eisenchlorid giebt die Säure prachtvolle, violette Färbung.

Salze.

Baryumsalz:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3 \,.\, CH_3 \,.\, OH \,.\, SO_3 \\ C_6H_3 \,.\, CH_3 \,.\, OH \,.\, SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ba + 1H_2O.$$

1 : 3 : 6

Dieses Salz wird zuerst angeführt, weil es sich vorzüglich zur Schwefel- und Barytbestimmung eignet. Seine Darstellung fand Erwähnung bei der Darstellung der freien Sulfonsäure; es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser, gar nicht in Alkohol oder Äther löst. Es zersetzt sich schon bei 90° C. nach kaum einstündigem Erhitzen.

Wasserbestimmung:

Das lufttrockene Salz wird gewogen und über conc. Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrocknet.

0,4432 gr. Salz verliert 0,0148 gr. H_2O =

Berechnet:	Gefunden;
3,4%	3,1%

= 1 H_2O.

Barytbestimmung.

Eine Baryumbestimmung, durch Veraschen der in dieser Weise entwässerten Substanz und Abglühen des Rückstandes mit Salpetersäure und Schwefelsäure, lieferte folgendes Resultat:

0,4244 gr. Barytsalz ergiebt: 0,1931 gr. $BaSO_4$ = 0,1135 gr. Ba =

Berechnet:	Gefunden:
26,8% Ba.	26,74%. Ba.

Kaliumsalz:

$$C_6H_3 . \underset{1}{CH_3} . \underset{3}{OH} . \underset{6}{SO_3K} + 2^1/_2H_2O.$$

Dieses Salz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Barytsalzes solange mit kohlensaurem Kalium versetzt, als noch ein Niederschlag von dabei gebildetem kohlensaurem Baryt erfolgt. Nach Entfernung des unlöslichen kohlensauren Baryts engt man das Filtrat bis zu einer gewissen Concentration ein, woraus das Kaliumsalz in weissen, fettglänzenden, sternförmig anschiessenden Nädelchen oder rhombischen Blättchen krystallisiert. Zum Unterschied vom Barytsalz ist es sehr beständig, indem man es bequem 12—18 Stunden lang bei einer Temperatur von 110°--120° C. erhalten kann. Zersetzung beginnt bei 150° C., indem Schwärzung und Geruch nach Metakresol auftritt. Es löst sich leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol oder Äther.

Wasserbestimmung:

Eine Wasserbestimmung von 0,4480 gr. Salz ergab nach 16stündigem Trocknen bei einer Temperatur von 120° C. einen Verlust von

0,0719 gr. $H_2O = 16{,}6\% = 2^1/_2 H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:
16,6%	16,6%.

$= 2^1/_2\ H_2O$.

Kaliumbestimmung.

Eine Kaliumbestimmung als K_2SO_4 wird nach der bekannten Weise ausgeführt.

0,3761 gr. Salz lieferte 0,1470 $K_2SO_4 = 0{,}0653$ K entspricht:

Berechnet:	Gefunden:
17,2% K.	17,3%. K.

Natriumsalz.

Dieses Salz wird auf ganz analoge Weise wie das Kaliumsalz dargestellt und ist ebenfalls ein weisses fettglänzendes Gemenge von mikroskopischen Krystallnädelchen oder Blättchen. Es ist ebenfalls ziemlich beständig, löst sich in Wasser und ist unlöslich in Äther sowohl als auch in Alkohol.

Ammoniumsalz.

Man erhält dieses Salz, indem man entweder die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit kohlensaurem Ammonium behandelt oder direct die freie Sulfonsäure mit Ammoniak sättigt. Es krystallisiert in seidenglänzenden Blättchen, die nicht mehr ganz weiss sind, sondern einen Stich ins Gelbliche haben.

Es ist nicht so beständig wie das Kalium- oder Natriumsalz, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Äther.

Bleisalz.

Man erhält dasselbe analog dem Barytsalze durch Kochen der wässrigen sulfonsauren Lösung mit kohlensaurem Blei. Es bildet eine amorphe, seidenglänzende, weisse Masse, die sich leicht in Wasser löst, nicht aber in Alkohol oder Äther. Es ist das unbeständigste aller hier aufgeführten Salze der Monosulfonsäure, indem es sich schon nach kaum 10 Minuten langen Erwärmen auf 90° C. zersetzt. Ausserdem zeigt es die interessante Erscheinung, dass es sich schon beim Kochen mit Wasser umsetzt, allerdings nur teilweise, aber indem es ganz merklich schwefelsaures Blei abscheidet.

Kupfersalz:

$$\begin{matrix} C_6H_3 \overset{1}{.} CH_3 \overset{:}{.} \overset{3}{OH} \overset{:}{.} \overset{6}{SO_3} \\ C_6H_3 . CH_3 . OH . SO_3 \end{matrix} \Big\rangle Cu + 3\,H_2O.$$

Dieses Salz wird erhalten, indem man die wässrige Lösung von sufonsaurem Baryt so lange mit Kupfersulfat versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt erfolgt.

Nach Entfernung des letzteren hat man das Kupfersalz in Lösung, welches bis zu einer gewissen Concentration eingeengt, in prächtigen blassgrünen, rosettenförmig anschiessenden Stäbchen auskrystallisiert.

Dieses Salz zeigt die schönsten Krystalle von allen Salzen und bildet insofern einen für die Monosulfonsäure und die Bisulfonsäure charakteristischen Unterschied, dass das Kupfersalz der Bisulfonsäure, als in Wasser äusserst löslich, erst nach langem Stehen unter dem Exsiccator eine eingetrocknete Masse repräsentiert, die zu einem Pulver verrieben werden kann.

Weil das Kupfersalz der Monosulfonsäure sich schon nach 2—3stündigem Trocknen bei 110° C. zersetzt, wurde es lufttrocken gemacht, und Kupfer- und Wasserbestimmung zugleich ausgeführt in der Weise, dass man das Kupfer als Kupferoxyd bestimmte und aus dem gefundenen Mindergehalt an Kupfer die Krystallwassermenge berechnete, — welche 3 Mol. H_2O sehr nahe kommt.

0,4239 gr. Salz liefern 0,0680 gr. Cu O = 0,0542 gr. Cu.

Berechnet für das Salz mit $3\,H_2O$:	Gefunden:
12,8% Cu.	12,7% Cu.

Metakresolmonosulfonchlorid:

$C_6H_3 . CH_3 . OH . SO_2Cl$ (1 : 3 : 6).

Bei Behandlung von Sulfonsäuren mit Phosphorpentachlorid geben die Sulfonsäuren oder deren Salze Sulfonchloride nach folgender Umsetzung:

$$SO_2OH + PCl_5 = SO_2Cl + HCl + PO_3Cl.$$

Bei der Darstellung nimmt man die berechneten Mengen und zwar:

12 gr. Salz u. 10 gr. PCl_5.

Das entwässerte staubtrockene Salz, sowie das Phosphorpentachlorid werden in ein trocknes Kölbchen gebracht und auf dem Ölbade ungefähr 1—2 Stunden lang einer Temperatur von 120°—125° C. ausgesetzt. Das Kölbchen ist mit einer kurzen, gebogenen Ableitungsröhre versehen, durch welche die Salzsäure und die Phosphoroxychloriddämpfe entweichen können. Nach der angegebenen Zeit ist die Reaktion verlaufen und man treibt nun mittelst Kohlensäurestroms das ziemlich schwere Phosphoroxychloridgas aus, welches noch zurück geblieben ist.

Dadurch verhindert man bedeutend die Bildung von Phosphorsäure sowie die dabei auftretende Reaktionswärme, welche hervorgerufen wird, wenn man, wie nötig, den Kolbeninhalt mit Wasser und Äther behandelt.

Besonders würde durch die Erwärmung der Äther, — welcher dazu bestimmt ist, das gebildete Sulfonchlorid sofort in Lösung aufzunehmen, bevor es sich mit Wasser zersetzt, — aus dem Kölbchen geschleudert werden.

Diese ätherische Lösung, welche man mittelst des Scheidetrichters getrennt hat, enthält das Sulfonchlorid und wird durch Chlorkalcium von dem anhaftenden Wasser getrocknet.

Die klare ätherische Lösung wird verdunstet und es hinterbleibt eine honigfarbene, syrupöse Masse, welche selbst durch langes Trocknen unter dem Exsiccator nicht fest gemacht werden kann. Das Sulfonchlorid ist in Alkohol und Äther löslich.

Chlorbestimmung.

Behufs einer Chlorbestimmung bringt man das in einem Präparatengläschen befindliche und gewogene Sulfonchlorid in eine Einschmelzröhre, fügt rauchende Salpetersäure und Silbernitrat hinzu, erhitzt 6—8 Stunden lang im Schiessofen auf 170°—180° und bestimmt aus dem entstandenen Chlorsilber das Chlor.

0,3462 gr. Sulfonchlorid geben 0,2445 gr. AgCl = 0,0604 Cl. =

Berechnet:	Gefunden:
17,4% Cl.	17,19% Cl.

Metrakresolmonosulfonsäureamid:

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 : \overset{3}{O}H : \overset{6}{S}O_2NH_2.$$

Dieses wird sehr leicht gewonnen, indem man in die ätherische Lösung des Sulfonchlorids genügend lange,

durch Chlorcalcium getrocknetes, Ammoniakgas einleitet. Chlorammonium, welches sich hiebei bildet, scheidet sich in Flocken ab. Die ätherische Lösung des Sulfamids wird vom Chlorammonium getrennt und hinterlässt nach dem Verdunsten des Äthers eine gelbliche, körnige Masse, die jedoch nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, sondern zu einem unförmlichen Schorf zusammentrocknet.

Das Sulfamid löst sich in Alkohol, Äther und nur sehr wenig in Wasser.

II. Metakresol-Bisulfonsäure.

Da die Monosulfonsäure, wie aus dem vorstehend Beschriebenen ersichtlich, schon durch Mischen gleicher Moleküle Schwefelsäure conc. 1,84 sp. G. und Metakresol ohne Erwärmung erhalten wurde, so war anzunehmen, dass eine Bisulfonsäure entstehen würde, wenn man Metakresol mit mehreren Teilen Schwefelsäure conc. 1,84 sp. G. in Reaktion treten lassen würde — eine Annahme, die sich nach dem Folgenden auch vollauf bestätigte.

I.

1 Teil Metakresol und
6 Teile Schwefelsäure conc. 1,84 sp. G. } *Bei gew. Temp.*

Man trägt in die 5—6fache Menge conc. Schwefelsäure 1,84 sp. Gew. 1 Teil Metakresol ein, schüttelt mehrmals durcheinander und lässt 4—5 Tage lang stehen, wobei man das Umschütteln öfters wiederholt. Nach dieser Zeit giesst man das Reaktionsprodukt in Wasser ein, wobei vollständig klare Lösung eintritt. Man neutralisiert die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat in der Wärme, entfernt den unlöslichen schwefelsauren Baryt und dampft die wässrige Lösung des sulfonsauren Baryums zur Trockniss ab. Nach folgender Analyse oder vielmehr Baryt- und Schwefelbestimmung ist es:

Metakresolbisulfonsaures Baryum.

Barytbestimmung:

0,5360 gr. längere Zeit bei 120° getrocknetes Salz, liefert beim Abglühen mit Salpeter- und Schwefelsäure

0,2976 gr. $BaSO_4 = 0{,}1321$ Ba

entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
34,00% Ba.	33,9%. Ba.

Schwefelbestimmung:

0,3452 gr. entwässertes Barytsalz werden im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei die beiden Sulfongruppen zu Schwefelsäure oxydiert werden und die Hälfte der Schwefelsäure an das vorhandene Baryum als schwefelsaurer Baryt gebunden wird.

Es liefert 0,3452 gr. Salz

$= 0{,}2003$ gr. $BaSO_4 = 0{,}0275$ S,

entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
7,93% S.	8,0% S.

II.

1 Teil Metakresol und 5—6 Teil. rauch. Schwefelsäure 50% Anh. | ***Bei gew. Temp.***

Man bringt obige Mengenverhältnisse in ein Kölbchen und lässt die Reaktionsmasse 4—5 Tage lang stehen. Dann behandelt man, wie bei 1. und erhält das nämliche Barytsalz: Es besitzt dasselbe Aussehen, ist ein krystallinisches Pulver, ist gleich löslich in Wasser. Geschieht die Reaktion in der Wärme, so wird an dem Resultat nichts geändert.

Barytbestimmung:

0,3582 gr. Salz, welches man durch 12stündiges Trocknen bei 120° entwässert hat, liefert nach dem Abglühen mit Salpetersäure und Schwefelsäure:

0,2080 gr. $BaSO_4 = 0{,}1223$ gr. Ba,

entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
34,00%	34,1%.

III.

1 Teil Metakresol	*Bei*
5 Teile rauch. kryst. Schwefelsäure 80 % Anh.	*150°—180° C.*

Diese Mengenverhältnisse bringt man in ein Kölbchen, das mit aufgesetzter Glasröhre versehen ist, und erhitzt auf dem Luftbade bis 140° — 170° C. einige Stunden lang. Das erkaltete Gemisch trägt man allmählig in Wasser ein, wobei klare Lösung erfolgt. Man neutralisiert in der Wärme mit Baryumcarbonat, entfernt den schwefelsauren Baryt und engt das Filtrat bis zur Trockene ein. Man gelangt so zu demselben Barytsalz wie bei der Sulfonierung 1 und 2.

Barytbestimmung.

0,3099 gr. wasserfreies Salz liefern 0,1796 gr. $BaSO_4 = 0{,}1056$ gr. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
33,9%	34,08%.

Wie man sieht, bekommt man also in jedem der drei Fälle **ein und dasselbe** Barytsalz der Bisulfonsäure. Es kann jedoch vorkommen, wenn man die Reaktionsmasse bei der Sulfonierung nicht gehörig und öfters durch einander geschüttelt hat, damit gleichmässige Verteilung eintritt, dass sich ein kleiner Teil vielleicht $^1/_{40}$ des ganzen Salzes als monosulfonsaures Baryum ausscheidet. Dieses letztere lässt sich jedoch sehr leicht trennen, da es in kleinen Wärzchen zuerst auskrystallisiert, während das bisulfonsaure Baryum in Lösung bleibt.

So bekam ich einmal neben 40 gr. bisulfonsaurem Baryt — 1 gr. monosulfonsauren Baryt. Doch ist diese geringe Verunreinigung sehr leicht zu vermeiden, wenn man die Reactionsmasse gehörig schüttelt oder gar erwärmt.

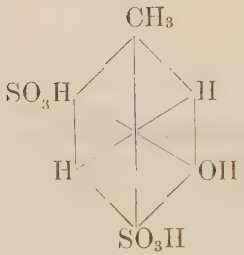
Metakresol-Bisulfonsäure:

$$C_6H_2 . CH_3 . OH . SO_3H . SO_3H.$$
$$1 : 3 : 6 : ? \ (4)$$

Die Bisulfonsäure wird entweder aus dem Barytsalz oder Bleisalz auf bekannte Weise gewonnen. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung der freien Säure gelangt man zu einer öligen Flüssigkeit, welche selbst bei monatelangem Stehen unter dem Exsiccator und über conc. Schwefelsäure nicht fest wird. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Auf dem bequemen Wege, wie die Monosulfonsäure kann sie nicht erhalten werden, d. h. indem man die wässrige, mit freier Schwefelsäure vermischte Lösung eindampft und auskrystallisieren lässt, weil sich die Bisulfonsäure mit viel freier noch vorhandener Schwefelsäure zersetzt: Es tritt Schwärzung ein und Geruch nach Metakresol wird bedeutend bemerklich.

Was die Stellung der beiden Sulfongruppen in der Bisulfonsäure anbelangt, so steht die eine sicher der Hydroxylgruppe gegenüber in Parastellung wie bei der Monosulfonsäure; die andere Sulfongruppe steht höchstwahrscheinlich zur Methylgruppe in Parastellung und also zur Hydroxylgruppe in Orthostellung; und dieser Annahme ist das allgemeingültige Erfahrungsgesetz über die Orientierung durchaus nicht entgegen und ihre Structur entspricht mit aller Voraussicht:



Die Salze der Metakresol-Bisulfonsäure sind leichter löslich in Wasser, als diejenigen der Monosulfonsäure: Die Salze der Schwermetalle sind bedeutend beständiger als die der Monosulfonsäure. In Alkohol und Äther sind auch hier die Salze unlöslich.

Baryumsalz:

$$C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\SO_3\\SO_3\end{matrix}>Ba + {}^1/_2H_2O.$$

Dieses Salz ist ein weisses, krystallinisches Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol oder Aether, ist ziemlich beständig, zersetzt sich erst bei 140° C. und wird auf bekannte Weise dargestellt. Zur Krystallwasserbestimmung wurde das lufttrockene Salz 12 Stunden lang bei 120° C. getrocknet und verlor soviel an Gewicht, dass sich annähernd $^1/_2$ Mol. Wasser berechnet.

0,3421 gr. Salz verliert 0,0853 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
2,2%	2,4%

entspricht $^1/_2$ H_2O.

Natriumsalz:

Man erhält dasselbe, indem man die wässrige Lösung des Barytsalzes mit Natriumcarbonat so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt erfolgt oder bis ein rotes Lakmuspapier, in die Flüssigkeit hineingetaucht, Spuren einer Bläuung zeigt. Es krystallisiert in weissen schönen Blättchen, die einen fettartigen Glanz besitzen.

Kaliumsalz:

$$C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + 3\,H_2O.$$

Dieses Salz wird ganz analog dem Natriumsalz erhalten und ist von diesem nicht zu unterscheiden, indem es ganz ebenso krystallisiert und auch in seinen übrigen Eigenschaften sich so verhält.

Eine Wasserbestimmung dieses Salzes, welches in nur geringer Menge übrig war, wurde in der Weise mit einer Kaliumbestimmung verbunden, dass aus dem Mindergehalt an gefundenem Kalium das Wasser berechnet wurde.

Best.: 0,1189 gr. gaben nach dem Abglühen mit Salpetersäure u. Schwefelsäure 0,0475 gr. $K_2SO_4 = 0{,}0213\,K$, entsprechend:

Berechnet für das Salz mit $3\,H_2O$:	Gefunden:
19,04%.	19,5%.

Das Salz hat also 3 Mol. Krystallwasser, da annähernd soviel Kalium gefunden wurde, als sich für das Salz mit $3\,H_2O$ berechnet.

Bleisalz:

Man stellt das Bleisalz ganz analog dem Barytsalz dar: es ist ein weisses, krystallinisches Pulver von mattem Seidenglanz, löst sich leicht in Wasser, wird aber, besonders beim Kochen mit heissem Wasser zersetzt, indem sich schwefelsaures Blei abscheidet. Also tritt hier dieselbe Erscheinung auf, wie bei dem Bleisalz der Monosulfonsäure.

Kupfersalz:

Man gewinnt dasselbe auf ähnliche Art, wie das monosulfonsaure Kupfer, indem man eine wässrige Lösung von bisulfonsaurem Baryt so lange mit schwefelsaurem Kupfer versetzt, als noch ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht.

Das Kupfersalz ist von grüner Farbe und unterscheidet sich charakteristisch dadurch vom schön krystallisierenden Monosalz, dass es äusserst leicht löslich ist in Wasser und nichts weniger als krystallinische Struktur besitzt, indem es vertrocknet und zu Pulver gerieben werden muss, wenn man es in bestmöglichem Zustande haben will.

Metakresolbisulfonchlorid:

$$C_6H_2 \underset{1}{.} CH_3 \underset{:3:}{.} OH \underset{:6:}{.} SO_2Cl \underset{:4?}{.} SO_2Cl.$$

Um zu diesem Sulfonchloride zu gelangen, ging ich vom Baryumsalz der Bisulfonsäure aus, nahm die berechneten Mengen und zwar

9,5 gr. Salz und 10 gr. PCl_5.

Im Uebrigen verfuhr ich hier wie bei der Darstellung des Monosulfonchlorids und erhielt eine ähnliche, honigfarbige Masse, die ebenfalls nicht im festen, krystallisierten Zustande erhalten werden kann. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether.

Eine Chlorbestimmung nach bekannter Weise ergab aus 0,3152 gr. Subst.:

0,2954 gr. Ag. Cl. = 0,0731 gr. Cl.,
entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
23,27 % Cl.	23,19 % Cl.

Metakresolbisulfamid:

$C_6H_2 . CH_3 . OH . SO_2NH_2 . SO_2NH_2.$
1 : 3 : 6 : +?

Man erhält diesen Körper, indem man in die ätherische Lösung des Bisulfonchlorids längere Zeit getrocknetes Ammoniakgas einleitet. Nach Entfernung des als flockiger Niederschlag ausgefallenen Chlorammoniums lässt man die ätherische Lösung, in welcher das Bisulfamid enthalten ist, verdunsten, und dieses hinterbleibt als ein syrupähnlicher, gelblicher Rückstand, der sich weder trocken noch in besserem Zustande darstellen lässt. Ausser in Äther löst es sich in Alkohol und sehr wenig merklich in Wasser.

III. Metakresol-Trisulfonsäure.

Wie man also gesehen hat, war es noch verhältnissmässig leicht, eine Bisulfonsäure des Metakresols zu erhalten, so dass ich verschiedene Versuche aufnahm, noch eine dritte Sulfongruppe ins Metakresol einzuführen.

1) Versuch.

Zuerst trug ich Metakresol in ungefähr die 6—8 fache Menge rauchende krystall. Schwefelsäure ein und gab genügend Phosphorpentoxyd in das Kölbchen zu, um das bei der Reaktion sich bildende Wasser zu binden. Das Kölbchen, welches mit aufgesetztem Glasrohr versehen wird, setzte man dann auf dem Luftbade 10—12 Stunden lang einer Temperatur von 155°—165°, aus. Nach dem Erkalten wurde die schwarzgefärbte Masse in Wasser eingetragen und mit kohlensaurem Baryt in der Hitze nach bekannter Weise behandelt. Zu dem unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt kommt noch der aus dem Phosphor-Pentoxyd gebildete ebenfalls unlösliche phosphorsaure Baryt hinzu. Nach dem Entfernen beider wurde die wässrige Lösung zur Trockniss eingedampft und es hinterblieb ein Barytsalz, welches mit dem der Bisulfonsäure vollständig identisch war.

Barytbest: 0,3203 gr. Salz ergab nach längerem Trocknen bei 120° C.:

0,1862 gr. $BaSO_4 = 0{,}1090$ Ba.
entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
33,9 % Ba.	34,03 % Ba.

2) Versuch.

Hier verfuhr ich wie bei 1), steigerte nur die Temperatur auf 180° C., hatte aber kaum ½ Stunde bei dieser Temperatur erhalten, als schon die ganze Masse in dem Kölbchen, auf welches ich einige Augenblicke nicht Obacht gegeben hatte, in Aufschäumung und totale Verkohlung übergegangen war. Ich leerte den ganzen Kolbeninhalt in Wasser, wusch die Kohle so lange aus, als das Waschwasser gefärbt war, und kochte dann die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat, erhielt aber keine Spur von einem Barytsalz, das sich etwa gebildet haben könnte: ein Zeichen also, dass vollständige Verkohlung eingetreten war.

3) Versuch.

Ich nahm nochmals dieselben Mengenverhältnisse von Metakresol und rauchender, krystallisierter Schwefelsäure nebst Phosphorpentoxyd, erhitzte auf dem Ölbade bis zur Temp. 180° C. Nun blieb ich immerwährend bei der Reaktion zugegen und unterbrach den Versuch grade in dem Momente, wo ein heftiges Aufschäumen die eben beginnende Verkohlung andeutete. Nach dem Erkalten schüttete ich den fest gewordenen schwarzbraunen Inhalt des Kölbchens in Wasser, wobei sich alles auflöste mit Ausnahme einiger verkohlter Reste. Die wässrige, braungelb gefärbte Lösung wurde darnach mit Baryumcarbonat in der Hitze gekocht, wobei der braungelbe Farbstoff vom schwefelsauren Baryt mit zu Boden gerissen wurde, und eine klare nur etwas hellgelb gefärbte Lösung zurückblieb, in welcher

Trisulfonsaurer Baryt

enthalten war.

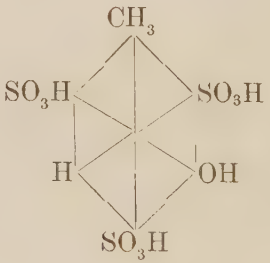
Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol oder Aether, zeigt also dasselbe Verhalten, wie die bisher besprochenen Salze. Leider behielt ich ausser zu einem Präparate und zu einigen Barytbestimmungen nicht soviel Salz übrig, um daraus die freie Sulfonsäure darzustellen.

Soviel ist sicher, dass auf obige Weise die **Trisulfonsäure** resp. ihr Baryumsalz immer gewonnen werden kann, nur muss man den Moment erfassen, wo die Verkohlung beginnt, die sich dann so rasch durch die ganze Masse fortzupflanzen strebt, dass man kaum schnell genug die Reaction durch Auseinanderstellen des Apparates unterbrechen kann.

Die wahrscheinliche Stellung der 3 Sulfongruppen dürfte wohl 2, 4, 6 sein:

$$C_6H\,\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{2}{S}O_3H\,.\,\overset{3}{O}H\,.\,\overset{4}{S}O_3H\,.\,\overset{6}{S}O_3H$$

was folgendem Schema entsprechen würde:



Barytbestimmung:

Eine Barytbestimmung des längere Zeit bei 120° C. getrockneten Salzes ergiebt aus der angewandten Substanz 0,1187 gr:

I. 0,0769 gr. $BaSO_4 = 0{,}0452$ gr. Ba.
entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
37,3 % Ba.	38,0 % Ba.

II. 0,1324 gr. bei 120° entwässertes Salz ergiebt:
0,0846 gr. $BaSO_4 = 0{,}0497$ gr. Ba.
entsprechend

Berechnet:	Gefunden:
37,3 % Ba.	37,5 % Ba.

C. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Metakresol-Monosulfonsäure.

Nachdem nun die Sulfonierung des Metakresols, soweit es mit Schwefelsäure überhaupt möglich ist, durchgeführt war, suchte ich den Stellungsnachweis für die Sulfon-Gruppe in der Monosulfonsäure beizubringen.

Dies glaubte ich zunächst dadurch erreichen zu können, dass man sowohl die Hydroxyl-Gruppe als auch die Sulfon-Gruppe vermittelst Phosphorpentabromid durch Brom ersetzen würde, um zu dem der Stellung nach bekannten Bibromtoluol zu gelangen. Da statt der freien Metakresolmonosulfonsäure, welche man nur schwierig wasserfrei machen kann, das trockne und entwässerte Baryumsalz der Säure angewandt wurde, so nahm ich für die folgenden Versuche:

8 gr. Salz auf 40 gr. PBr_5:

ein Verhältniss, aus welchem sich für die Hydroxylgruppe 1 Molekül, für die Sulfongruppe dagegen 2 Moleküle Phosphorpentabromid berechnen.

1) Versuch.

Von einer nach obigem Verhältniss hergestellten Mischung des metakresol-monosulfonsauren Baryums und Phosphorpentabromids füllte ich einige starke Glasröhren

zur Hälfte und liess dieselben nach dem Zuschmelzen bei einer Temperatur von 170°—180° C. 3 – 4 Stunden lang im Schiessofen liegen. Die Röhren wurden dann erkalten gelassen und geöffnet: Bei sehr bedeutendem Drucke fand sich eine schwarze, schmierige, pechartige Masse vor.

2) Versuch.

Sofort konnte man nach dem vorliegenden Resultate des ersten Versuches schliessen, dass eine Temperatur von 170°—180° C. zu hoch und die Dauer der Einwirkung zu lange war. Ich nahm deshalb einen zweiten Versuch auf, indem ich einige nach obigem Mengenverhältniss gefüllte Röhren 2—3 Stunden lang einer Temperatur von 160° C. im Schiessofen aussetzte. Die erkalteten Röhren wurden geöffnet und neben gewaltigem Drucke fand sich dieselbe schwarze, schmierige Masse vor, wie oben. Bevor ich nun zu weiteren Versuchen überging, stellte ich zuerst Untersuchungen über das schwarze, pechartige Produkt an, welches ich in beiden Fällen erhalten hatte.

Zuvörderst wurde der Röhreninhalt mit Wasserdämpfen destilliert, um das etwa gebildete Bromprodukt, welches ja als solches hätte flüchtig sein müssen, überzutreiben: aber es war weder im Kühlrohr noch in der Vorlage etwas anderes zu bemerken, als eine schwach milchige Trübung.

Hierauf versuchte ich einen anderen Teil des schwarzen Produktes zu sublimieren: erhielt aber nur so wenig eines heftig nach Phenol riechenden Körpers, dass der Trichter gewissermassen nur mit einem feinen, weissen Reif beschlagen schien, dessen krystallinische Struktur man übrigens mittelst einer Lupe deutlich wahrnehmen konnte.

Weil man dem Geruch nach einen phenolartigen Körper vermuten durfte, versuchte ich einen anderen Teil der erhaltenen schwarzen Masse in Kalilauge zu lösen und mit Salzsäure wieder auszufällen. Die Lösung in Kalilauge war eine vollständige, aber selbst durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure war es nicht möglich, etwas anderes zu erhalten als den ursprünglichen Körper.

3) Versuch.

Bei diesem Versuche ging ich mit der Temperatur nur auf 130°—140° C. und zwar 2—3 Stunden lang und fand in den erkalteten Röhren nicht mehr jene schwarzgefärbte Masse vor, sondern ein schönes, gelbrot bis braun gefärbtes Produkt, das ausgesprochene Neigung zum Krystallisieren zeigte. Dieser Körper wurde nun in grösseren Mengen dargestellt und für die Folge wurden die mit oben beschriebener Mischung gefüllten Röhren 3—4 Stunden lang bei einer Temperatur von 115°—130° C. im Schiessofen liegen gelassen, wobei ich fand, dass unter diesen Umständen die Ausbeute am besten ist.

Der gelbrot bis braun gefärbte Röhreninhalt liess sich vorzüglich mit Wasserdämpfen überdestillieren und es schied sich im Kühlrohr und in der Vorlage ein schöner, weisser, flockiger, gallertartiger Körper ab, welcher in dem noch heissen Destillate ziemlich gelöst blieb und sich erst in der Kälte ganz abschied. Ein am Platindraht befestigtes Kupferoxydkörnchen ergab mit dem Körper in der nichtleuchtenden Flamme eine intensiv grünlich blaue Färbung: also ein Zeichen, dass ein Bromprodukt vorliegen musste, jedoch war dies, wie weitere Untersuchung ergab, nicht das erwartete zweifachgebromte Toluol, sondern, wie die Eigenschaften darthuen, ist es ein Gemisch von

Tribrom- und Bibrom-Metakresol.

Von Kalilauge wird es äusserst leicht und sofort aufgelöst und aus dieser Lösung fällt es durch Salzsäure wieder unverändert aus: eine Reaktion, welche die Phenolnatur auf das Bestimmteste darzuthun im Stande ist. Ebenso tritt ganz derselbe unangenehme, penetrante Geruch auf, wie ihn schon Schweitzer (Freib. Diss.) und vorher Claus und Riemmann (Freib. Diss.) bei ihren gechlorten Kresolen beschrieben haben. — Das Bibrom-Tribromkresol ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr merklich löslich in heissem, wenig in kaltem Wasser. Aus Aether oder Alkohol krystallisiert es in schönen, weissen, filzig aneinander schiessenden Nädelchen und Rosetten, die am Lichte etwas gelblich nachdunkeln. Es fühlt sich sammtartig an und hat den Schmelzpunkt 78°–81°. C. (uncorr). Schon aus dem Umstande, dass der Schmelzpunkt nie konstant gefunden wurde, konnte man schliessen, dass kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vorlag.

Brombestimmung.

Man verfährt bei dieser Bestimmung nach der bekannten Weise, indem man das abgewogene Bromprodukt mit rauchender Salpetersäure und salpetersaurem Silber im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden bei 150° bis 170° C. im Schiessofen erhitzt.

I. Angewandt: 0,2438 gr. Substanz liefert
0,3806 gr. BrAg = 0,1619 Br,
entsprechend
66,4 % Br;

II. Angewandt: 0,1551 gr Substanz liefert
0,2437 gr. BrAg = 0,1037 Br,
entsprechend
66,8 % Br;

Für die **gebromten Metakresole** berechnet sich:

Monobrom-m-**Kresol**	42,5 % Br
Bibrom-m-**Kresol**	60,2 % Br
Tribrom-m-**Kresol**	69,3 % Br
Tetrabrom-m-**Kresol**	75,4 % Br.

Daraus geht also deutlich hervor, dass man bei der Behandlung von Metakresol-Monosulfonsäure mit Phosphorpentabromid ein Gemisch von Bibrom- und Tribrom-metakresol bekommt.

D. Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Metakresol-Bisulfonsäure.

Analog der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Metakresol-Monosulfonsäure liess ich hier auf die Metakresol-Bisulfonsäure oder vielmehr auf ihr entwässertes Baryumsalz Phosphorpentabromid einwirken, und zwar so, dass für jede Sulfongruppe 2 Moleküle und für die Hydroxylgruppe 1 Molekül berechnet war:

7,5 gr. Salz und 40 gr. PBr_5.

Im Uebrigen füllte ich von der in diesem Verhältnisse hergestellten Mischung einige Glasröhren zur Hälfte voll, schmolz dieselben zu, setzte sie 3—4 Stunden lang im Schiessofen einer Temperatur von 115° —130° C. aus und bekam dann nach dem Oeffnen der erkalteten Röhren einen gelb bis rotbraun gefärbten Körper.

Steigerte ich jedoch die Temperatur über 150° C. nur einige Zeit, so bekam ich jene schwarze, schmierige Masse, wie dies unter denselben Umständen schon bei der Monosulfonsäure des Metakresols der Fall gewesen ist.

Durch Destillation des schön gelb bis rotbraun gefärbten Röhreninhaltes mit Wasserdämpfen, gelangte ich

zu demselben schönen, weissen, flockigen Körper, dem Gemisch von

Tribrom- und Bibrom-m-Kresol,

jedoch scheint hier vorherrschend Tribrom-m-Kresol vorzuliegen.

Brombestimmung:

Angewandt: 0,2607 gr. Substanz liefert
0,4130 gr. BrAg = 0,1757 gr. Br,
entsprechend
67,01 % Br.

Wie also aus Obigem hervorgeht, hat man in beiden Fällen, wo man Phosphorpentabromid sowohl auf das metakresolmonosulfonsaure als auf das metakresolbisulfonsaure Barytsalz einwirken liess, ein Gemisch von Bibrom- und Tribrom-m-Kresol erhalten, welches man weder durch fraktionierte Destillation mit Wasserdämpfen, noch durch fraktionierte Krystallisation aus irgend einem Lösungsmittel trennen kann.

Wenn es somit auch nicht gelungen war, ein Bibromtoluol resp. Tribromtoluol zu bekommen und dadurch den Stellungsnachweis für die Monosulfonsäure und Bisulfonsäure herbeizuführen, so ist doch das Resultat an und für sich sehr interessant, indem es zeigt: dass einerseits **die Sulfongruppe sehr leicht**, anderseits **die Hydroxylgruppe keineswegs durch Brom vermittelst Phosphorpentabromid zu ersetzen ist.**

Möglicher Weise bildet die Hydroxylgruppe bei der angewandten Temperatur nur Ester mit der aus Phosphorpentabromid entstandenen Phosphorsäure, welche aber sofort wieder verseift werden, wenn man Wasser hinzubringt, welches in Berührung besonders

mit noch unverändertem Phosphorpentabromid heftige Reaktionswärme verursacht und dadurch die Zersetzung der wahrscheinlich gebildeten Ester bedeutend befördert.

Bei höherer Temperatur dagegen, wo eventuell die Substitution der Hydroxylgruppe durch Brom möglich würde, tritt, wie wir gesehen haben, Verkohlung und Verschmierung auf.

Ganz dieselben Resultate haben übrigens auch Claus und Morris erhalten bei den jetzt im hiesigen Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Claus stattfindenden Untersuchungen über die gechlorten Orthokresole: Auch hier gelang es nicht, vermittelst Phosphorpentachlorid die Hydroxylgruppe im Orthokresol durch Chlor zu ersetzen.

E. Oxydation

der

Metakresol-Monosulfonsäure

$C_6H_3CH_3.OH.SO_3H$ 1 : 3 : 6

zu

„Toluchinon“.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass aus Disubstitutionsprodukten des Benzols, welche als Substituenten die Hydroxylgruppe, die Amidogruppe oder den Schwefelsäurerest enthalten und der Parareihe angehören, durch Oxydation besonders mittelst Chromsäure, Chromsäure-Gemisch oder mit Braunstein und Schwefelsäure „Chinone“ erhalten werden. So wurde von Claus und Fahrion (Freib. Diss.) aus Carvacrolsulfonsäure „Thymochinon“ erhalten, ferner erhielt Nietzki (B. B.) aus Toluylendiamin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure das bis dahin noch nicht bekannte „Toluchinon“.

Gelang es also, durch Oxydation die Metakresolmonosulfonsäure in eben dieses Toluchinon überzuführen, so war der Stellungsnachweis auf's einfachste und schlagendste herbeigeführt. Und schon bei primitiven Vorversuchen, indem ich Sulfonsäurelösung mit Chromsäure versetzte und erwärmte, trat der Geruch, welcher

für Chinon so charakteristisch ist, in ganz bedeutendem Maase auf. Ebenso leicht ist die beim Oxydationsprocesse abgespaltene Schwefelsäure nachzuweisen, indem man nach Entfernung des Chromoxyds durch Ammoniak und nach dem Ansäuren mit Salzsäure vermittelst Chlorbaryumlösung aus dem Filtrat schwefelsauren Baryt niederschlägt. Den Chinongeruch bekommt man auch sofort, wenn man wässrige monosulfonsaure Baryumlösung des Metakresols mit etwas Chromsäure erwärmt.

Weniger einfach als dieser Nachweis durch den „Chinongeruch“ ist die Darstellung des Toluchinons selbst, welches hier entsteht; denn das Toluchinon ist sehr empfindlich, viel empfindlicher als etwa Chinon oder Thymochinon; und direktes Sonnenlicht ist im Stande, dasselbe sofort zu verschmieren, besonders wenn es sich in ätherischer Lösung befindet.

a) Oxydation mit Chromsäure.

Ich führte die Oxydation in der Weise aus, dass ich die berechnete Menge Sulfonsäure und Chromsäure nämlich:

18,2 gr. Sulfonsäure u. 26,8 gr. Chromsäure

beides in wässriger Lösung in einem Kölbchen aufeinander einwirken liess. Die Reaktion, welche sich sofort vollzieht, wird durch Erwärmen bedeutend beschleunigt, doch darf man mit der Temperatur nicht viel höher gehen als 60°, C. weil sonst sehr leicht Verluste an Toluchinon eintreten, da dieses ausserordentlich flüchtig ist. Zu empfehlen ist ferner, dass man im zerstreuten Tageslicht arbeitet, während direktes Sonnenlicht absolut zu vermeiden ist.

Man giesst nun den erkalteten Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter und schüttelt das entstandene Toluchinon mit Aether aus, was man so rasch wie möglich ausführt, weil dasselbe sich mit zugleich gebildetem Chromoxyd, schwefelsaurem Chromoxyd schmierig zusammenballt. Die ätherische Lösung lässt man im Finstern abdunsten, etwa im geschlossenen Schranke und man erhält sodann als goldgelbe Blättchen, das

Toluchinon,

welches den Schmelzpunkt 69° C. (uncorr.) zeigt und identisch ist mit dem von Nietzki beschriebenen. Es ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und bleibt zum Unterschiede von anderen Chinonen auch ziemlich in kaltem Wasser gelöst.

Der Umstand, dass das Toluchinon ziemlich empfindlich ist, veranlasste mich, dasselbe sofort durch schwefelige Säure in das weit beständigere

Hydrotoluchinon

überzuführen: In die wässrige, goldgelbgefärbte, heisse Lösung des Toluchinons wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade solange schwefelige Säure eingeleitet, bis keine Färbung mehr vorhanden, alsdann wird die beinahe wasserhelle Lösung eingeengt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Aus dieser ätherischen Lösung krystallisiert das Hydrotoluchinon in gruppenförmigen, weissen, schuppigen Blättchen vom Schmelzpunkt 124°—125° C.

Immer wandte ich diese Ueberführung in Hydrotoluchinon an, wenn das Barytsalz der Metakresol-Monosulfonsäure mit Chromsäure oder mit Chromsäuregemisch oxydiert wurde.

b) Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Diese Oxydation wird in der Weise ausgeführt, dass man die entsprechenden Mengen entwässertes Barytsalz der Metakresol Monosulfonsäure und Kaliumbichromat mit wenig Schwefelsäure, beides in wässriger Lösung, auf dem Wasserbade erwärmt:

5 gr. Barytsalz und 4 gr. Bichromat —

und direkt schwefelige Säure einleitet, um das entstehende Toluchinon sofort in Hydrotoluchinon überzuführen.

Das Einleiten von schwefeliger Säure wird so lange fortgesetzt, bis die anfangs stahlgraue Färbung, von gebildetem Toluchinhydron herrührend, einer hellen Farbe Platz macht. Man filtriert dann die unlöslichen Bestandteile, meist schwefelsauren Baryt und schwefelsaures Chromoxyd, ab und schüttelt die schwefeligsaure Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung des Hydrotoluchinons lässt man abdunsten, wobei es sich auch empfiehlt, dass dies im Dunkeln geschieht.

Um dem lästigen Ausschütteln des Toluchinons mittelst Aethers zu entgehen nach oben beschriebener Methode, kann man auch die berechnete Menge Metakresol-Monosulfonsäure mit **Chromsäure**, oder auch mit **Braunstein und Schwefelsäure**, was sich zur Oxydation ebenfalls gut eignet, in einen ziemlich geräumigen Kolben zusammenbringen, Wasserdämpfe einleiten, wobei das Toluchinon, welches sich sofort bildet, als äusserst flüchtig überdestilliert. Häufig schon schlagen sich im Kühlrohr ölige Tröpfchen von Toluchinon nieder, immer aber ist das Destillat intensiv goldgelb gefärbt, weil

wie schon erwähnt, Toluchinon in heissem Wasser bedeutend gelöst bleibt.

In dieses Destillat leitet man am besten sofort, während man noch mit Wasserdämpfen destilliert, schwefelige Säure ein und bekommt deshalb das weit beständigere Hydrotoluchinon auf einfachste und praktischste Weise.

Durch das Resultat dieser Oxydation der Metakresol-Monosulfonsäure zu Toluchinon hat man also auf das schlagendste nachgewiesen, dass **die Sulfongruppe der Hydroxylgruppe gegenüber in Parastellung getreten ist;** und somit ist wieder von neuem der **Beweis** und die Bestätigung für eine alte Erfahrung und Gesetzmässigkeit erbracht, dass **der orientierende Einfluss der Hydroxylgruppe über denjenigen der Methylgruppe überwiegend ist.**

Kurze Zusammenstellung der Resultate:

I. Durch die Einwirkung von 1 Mol. Schwefelsäure aller bekannten Modifikationen auf je 1 Mol. Metakresol kann man selbst bei Anwendung hoher und niedriger Temperaturgrade nur zu einer einzigen Metakresol-Monosulfonsäure gelangen, welche mit zweierlei Krystallwasser, $2H_2O$ resp. $1^1/_2$ und wasserfrei krystallisiert.

II. Durch Einwirkung von Schwefelsäure aller bekannten Modifikationen und zwar von 5—6 Mol. auf je 1 Mol. Metakresol in der Hitze oder bei gewöhnlicher Temperatur wird eine Bisulfonsäure des Metakresols erhalten.

III. Durch Einwirkung von der 6—8fachen Menge rauchender, krystallisierter Schwefelsäure auf 1 Teil Metakresol bei 180° C. wird die Trisulfonsäure erhalten.

IV. Lässt man Phosphorpentabromid auf Metakresol-monosulfonsäure oder vielmehr auf ihr Baryumsalz einwirken, so bekommt man ein Gemenge von Bibrommetakresol und Tribrommetakresol.

V. Lässt man Phosphorpentabromid auf die Metakresol-Bisulfonsäure resp. auf ihr Baryumsalz einwirken, so wird ebenfalls ein Gemisch von Bibrommetakresol und Tribrommetakresol erhalten.

VI. Durch Oxydation von Metakresol-Monosulfonsäure vermittelst Chromsäure, oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure, oder mittelst Braunstein und Schwefelsäure erhält man Toluchinon, welches durch schwefelige Säure zu Hydrotoluchinon reduciert wird: hieraus folgt der Stellungsnachweis für die Sulfongruppe.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Teil gewordene Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. Breisgau, i. Mai 1887.

J. Krauss.